

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000214619  
PUBLICATION DATE : 04-08-00

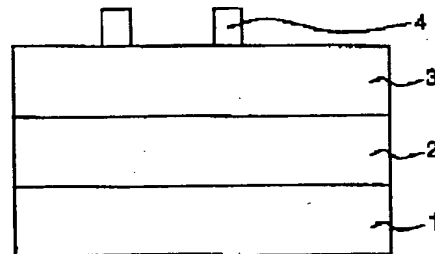
APPLICATION DATE : 25-01-99  
APPLICATION NUMBER : 11015527

APPLICANT : MINOLTA CO LTD;

INVENTOR : YOSHIE NAOKI;

INT.CL. : G03G 7/00 B32B 27/30 G03G 21/00

TITLE : RECYCLABLE RECORDING  
MATERIAL, ITS MANUFACTURE AND  
METHOD FOR REMOVING PRINTING  
MATERIAL ON RECORDING  
MATERIAL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recyclable recording material capable of removing a printing material, such as a toner by providing a substrate layer, an interlayer containing a polyvinylacetal resin and a water-swellaable surface layer.

SOLUTION: The substrate layer 1 has water-resistance and strength and it is made, preferably, of a plastic film having a transparent surface or a plastic film opacified by inorganic grains and the interlayer 2 is made of a polyvinylacetal resin acetalized by form-, acet-, propion-, or butyl- aldehyde or the like, and, preferably, polyvinylbutyal or polyvinylformal. The surface layer 3 is made, preferably, of a water-swellaable resin, such as polyvinylalcohol having a large number of hydrophilic group.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-214619

(P2000-214619A)

(43) 公開日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 G 7/00		G 0 3 G 7/00	B 2 H 0 3 4 A 4 F 1 0 0 J Z
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	
G 0 3 G 21/00	5 7 8	G 0 3 G 21/00	5 7 8
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-15527

(22) 出願日 平成11年1月25日 (1999.1.25)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 吉江 直樹

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リサイクル可能な被記録材およびその製法ならびに該被記録材上の印字材料の除去方法

(57) 【要約】

【課題】 トナー等の印字材料を除去することができる耐久性に優れた新規かつ有用なリサイクル可能な被記録材、該被記録材を製造する方法ならびに該被記録材を用いた印字材料除去方法を提供すること。

【解決手段】 基材層、中間層、および水膨潤性の表層を備え、該中間層はポリビニルアセタール系樹脂を含むことを特徴とするリサイクル可能な被記録材およびその製法ならびに該被記録材上の印字材料の除去方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材層、中間層、および水膨潤性の表層を備え、該中間層はポリビニルアセタール系樹脂を含むことを特徴とするリサイクル可能な被記録材。

【請求項2】 ポリビニルアセタール系樹脂がポリビニルアルコールをアセタール化してなることを特徴とする請求項1に記載の被記録材。

【請求項3】 表層が、水酸基を有する水溶性樹脂を架橋してなる水膨潤性樹脂を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の被記録材。

【請求項4】 水溶性樹脂がポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項3に記載の被記録材。

【請求項5】 表層が無機微粒子または樹脂微粒子を含むことを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の被記録材。

【請求項6】 無機微粒子または樹脂微粒子の2次粒径が5～30μmであることを特徴とする請求項5に記載の被記録材。

【請求項7】 ポリビニルアセタール系樹脂を用いて基材層上に中間層を形成する工程、および、水溶性樹脂材料を溶解させてなる水溶液を用いて中間層上に水膨潤性の表層を形成する工程を含むことを特徴とするリサイクル可能な被記録材の製造方法。

【請求項8】 印字材料が印字された請求項1～6のいずれかに記載の被記録材を水性溶媒に供給する工程、および表層が膨潤された被記録材から物理的な力で印字材料を除去する工程を含むことを特徴とする被記録材上の印字材料の除去方法。

【請求項9】 印字材料に対する物理的な力をブラシまたは液流によって与えることを特徴とする請求項8に記載の被記録材上の印字材料の除去方法。

【請求項10】 水性溶媒によって被記録材をリンスする工程をさらに含む請求項8または9に記載の方法。

【請求項11】 リンス工程で使用する液体が界面活性剤を含有する請求項10に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複写機やプリンタ等で画像形成することにより、被記録材へ付着した印字材料を被記録材から除去可能であり繰り返し再利用可能な被記録材に関する。特に本発明は水などの水性溶媒を用いたブラッシング法などの物理的摺擦力による除去手段に適している被記録材、その製造方法ならびに該被記録材から印字材料をブラッシングなどの物理的摺擦力によって除去する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】今日、トナーを用いる電子写真複写（いわゆるコピー）技術が普及し、紙やOHPシート等の被記録材が多量に用いられている。

【0003】そのような被記録材上に印字あるいはコピ

ーされた印字材料は容易に除去できるものではなく、またそのような技術も実用化されていないのでオフィスで多量に発生した印字物は不要になるとそのまま破棄されているのが実状である。

【0004】これでは環境保全、資源保護に好ましくないことは明らかである。そのため破棄対象の被記録材を再生あるいはリサイクルする技術が盛んに研究されている。例えば特開平7-311523号公報あるいは特開平6-222604号公報等においては、被記録材の表面に水により膨潤する膨潤層を形成しておき、この膨潤層を水で濡らして膨潤させることにより、被記録材に記録された画像を除去する方法が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまで提案されているものでは、十分良好に印字材料を除去できなかったり、被記録材の耐久性の点で問題があり、まだ実用化には至っていないのが現状である。特に、表層は吸水によって体積変化を起こすが基材層は水によって体積変化しないこと、また、体積変化を起こした表層上の印字材料を除去するための物理的力により、ストレスがかかることなどが原因で、表層が剥離しやすく、これを基材層に固定化するのは重要な技術課題となる。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、トナー等の印字材料を除去することができる新規かつ有用なリサイクル可能な被記録材を提供することを目的とする。また、本発明は耐久性に優れたリサイクル可能な被記録材を提供することを目的とする。本発明はさらに上記のような被記録材を製造する方法ならびに該被記録材を用いた印字材料除去方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材層、中間層、および水膨潤性の表層を備え、該中間層はポリビニルアセタール系樹脂を含むことを特徴とするリサイクル可能な被記録材に関する。本発明によって、水を供給して表層を膨潤させることにより表層上に記録された印字材料を除去できるリサイクル可能な新規かつ有用な被記録材が提供される。本発明の被記録材は、ポリビニルアセタール系樹脂を中間層に含むので、表層が中間層に強く接着し表層の剥離が防止され耐久性に優れている。

【0008】本発明はまた、ポリビニルアセタール系樹脂を用いて基材層上に中間層を形成する工程、および、水溶性樹脂材料を溶解させてなる水溶液を用いて中間層上に水膨潤性の表層を形成する工程を含むことを特徴とするリサイクル可能な被記録材の製造方法に関する。本発明によって、リサイクル可能な被記録材の新規かつ有用な製造方法が提供される。本発明においては、水性材料で表層を製造することにより簡易で安全に耐久性に優れた被記録材を得ることができ、しかも被記録材に有機溶剤が残留するのを防止できる。

【0009】本発明はまた、印字材料が印字された請求項1～6のいずれかに記載の被記録材を水性溶媒に供給する工程、および表層が膨潤された被記録材から物理的な力で印字材料を除去する工程を含むことを特徴とする被記録材上の印字材料の除去方法に関する。本発明によって新規かつ有用な印字材料の除去方法が提供される。また、本発明の上記被記録材においては、中間層によって表層が基材層に接着されているので、物理的な力を表層に充分作用させて印字材料を良好に除去することができ、しかも表層および中間層が基材層から剥離するのを防止できる。

【0010】

【発明の実施の形態】図1に本発明の一実施形態である被記録材の模式的断面図を示す。1は基材層、2は中間層、3は表層である。なお、図1においては表層3の表面に印字材料4が印字されている構成を示してある。また、図1には基材層1の片面に中間層2および表層3が形成された構成を示しているが、両面に中間層2および表層3が形成された構成でもよい。

【0011】基材層1は耐水性（強度）があり、少なくとも表面が透明なプラスチックフィルムまたは無機微粒子が添加されて不透明化したプラスチックフィルムが好適に使用される。プラスチックフィルムの材質は特に問わないが耐熱性を考慮すると、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート等が好ましい。さらに汎用性、値段、耐久性等を考慮に入れると、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等が望ましい。OHPとして入手可能な各種シートを使用することも可能である。また、プラスチックをベースとした紙や、PET繊維などのプラスチック繊維を抄紙したものなどのいわゆる合成紙も市販されており、このような合成紙も基材として有用である。これ以外にも、金属箔、耐水性の改良された紙、さらに樹脂・紙・金属などの複合材料も用いることができる。要は印字材料の印字および除去を通して平面性を保つことができ、かつ耐水性と適度な機械的強度とを備えたものであればよい。

【0012】中間層2は少なくともポリビニルアセタール系樹脂を含んでなり、耐水性が高く、水によって膨潤しにくく、さらには水膨潤性の表層との接着性に優れている。本発明においてはこのような中間層を介して基材層と表層との固定化を図るため、吸水により体積変化が起こっている表層上の印字材料を除去するために物理的な力などによるストレスをかけた場合において、表層の剥離を回避できる。

【0013】ポリビニルアセタール系樹脂としては、例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール等が挙げられ、好ましくはポリビニルブチラール、ポリビニルホルマールを用いることが望ましい。

【0014】ポリビニルアセタール系樹脂はポリビニルアルコールをアセタール化してなり、詳しくはポリビニルアルコールとアルデヒド類との公知のアセタール化反応によって得られる。使用可能なアルデヒド類としては、ポリビニルアルコールをアセタール化することができる化合物であれば特に制限されることはなく、例えば、脂肪族飽和アルデヒド、脂肪族ジアルデヒド、脂肪族不飽和アルデヒド、芳香族アルデヒド等を挙げることができる。

【0015】脂肪族飽和アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド等を使用することができる。脂肪族ジアルデヒドとしては、例えば、グリオキサル、スクシンジアルデヒド等を使用することができる。

【0016】脂肪族不飽和アルデヒドとしては、例えば、アクロレイン、クロトンアルデヒド等を使用することができる。芳香族アルデヒドとしては、例えば、ベンズアルデヒド、p-トルアルデヒド、m-トルアルデヒド等を使用することができる。

【0017】上記アルデヒド類の中でも、脂肪族飽和アルデヒドを使用することが好ましく、その中でもブチルアルデヒドを使用することがより好ましい。

【0018】本発明において使用されるポリビニルアセタール系樹脂の重合度およびアセタール化度は当該樹脂を得るのに使用されるアルデヒド類によって異なるが、一般に、重合度は100～10000、好ましくは300～3000であり、アセタール化度は30～80モル%、好ましくは50～70モル%である。80モル%を越えると表層との接着性がなくなる。30モル%以下では耐久性がなくなる。

【0019】特に、ポリビニルアセタール系樹脂としてポリビニルブチラールを用いるとき、重合度は200～1500、アセタール化度は40～70であることが好ましい。

【0020】上記のポリビニルアセタール系樹脂は公知のアセタール化反応によって得られる。例えば、ポリビニルアルコールの水溶液にアルデヒド類および塩酸を添加し、常温または加熱温度（例えば、20～70℃）で維持することにより所望のポリビニルアセタール系樹脂を得ることができる。アセタール化度はアルデヒド類の添加量を適宜、調整することによって調節することができる。

【0021】なお、ポリビニルホルマールを得る場合は、ポリビニルアルコールのホルムアルデヒドによるアセタール化を行わなくても、直接的に酢酸ビニル樹脂にホルムアルデヒドを作用させてもよい。

【0022】上記のようなポリビニルアセタール系樹脂を含んでなる中間層には、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、すなわち表層の膨潤時にブラシ等によるストレスをかけた場合においても当該中間層を介して基

材層上に表層を良好に固定化でき、かつ表層上の印字材料を十分に除去できれば、他の樹脂が含まれていても良い。他の樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられ、この中で1種または2種以上の樹脂が使用される。好ましくは、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂が使用される。これら他の樹脂の含有量は中間層を構成する全ての樹脂に対して50重量%以下、好ましくは30重量%以下とする。50重量%を超えると本発明の効果が得られないおそれがある。

【0023】また、本発明の中間層には、表層構成樹脂と化学結合可能な官能基を有する化合物（反応性化合物）が含まれていてもよい。中間層に含まれる反応性化合物としては、表層を構成する樹脂と化学結合可能な官能基を有するものであれば特に限定されないが、例えばメチロール化合物、イソシアネート化合物、アルデヒド化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物などが使用可能である。表層を構成する樹脂がポリビニルアルコールやメチルセルロースなどの水酸基を有する樹脂である場合、メチロール化合物、イソシアネート化合物、アルデヒド化合物、エポキシ化合物が好適である。また、表層を構成する樹脂がポリアクリル酸などのカルボキシル基を有する樹脂である場合、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物が好適である。

【0024】メチロール化合物としては、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン等のメチロール化メラミン、ジメチロール化尿素、メラミンホルムアルデヒド樹脂等があげられる。これら以外にも種々のメチロール化合物が使用可能であり、適度に高分子量体のもの程、さらに分子鎖が適度に長いもの程好ましく、かかる観点からは、上記例示のメチロール化合物の中では、メラミンホルムアルデヒド樹脂が好ましい。

【0025】アルデヒド化合物としては、グリオキザール、グルタルアルデヒド等が挙げられる。これら以外にも種々のアルデヒド化合物が使用可能である。エポキシ化合物としては、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等があげられる。これら以外にも種々のエポキシ化合物が使用可能である。

【0026】イソシアネート化合物としては、一つの分子中に2つ以上のイソシアネート基を有するものを使用することができる。イソシアネート基を複数有する化合物を使用することにより、基材層と表層とをより強固に接着することができる。

【0027】かかるイソシアネートとしては、例えば4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（融点3

9℃）、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート（融点45℃）、トリス（p-イソシアネートフェニル）チオフォスフェイト、トリス（p-イソシアネートフェニル）メタン、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート3付加物、分子内に親水性基を有する脂肪族ポリイソシアネート等が使用できる。

【0028】またこれらの化合物を含め、本実施形態で使用されるイソシアネートはフェノール、亜硫酸等で保護されていてもよい。アジリジン化合物としては、例えば、ジフェニルメタン-ビス-4, 4'-N, N'-ジエチル尿素、2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス-[3-(1-アジリジニル)プロピネート]を使用することができる。また、オキサゾリン基含有ポリマーも使用することができる。

【0029】反応性化合物を用いる場合、その添加量は中間層構成樹脂100重量部に対して、例えば5〜50重量部とすることができる。

【0030】中間層2を基材層1上に形成するには、ポリビニルアセタール系樹脂を用いて上記の中間層を形成することができれば、いかなる方法を採用してよく、例えば、溶剤塗布法、溶融塗布法、ラミネート法、または押し出し成形により塗布する方法等を採用することができる。例えば、溶剤塗布法を採用する場合においては、前記ポリビニルアセタール系樹脂を適当な溶媒、例えば、メタノール、フルフラール、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトン（MEK）等に溶解させた溶液を塗布して乾燥させる。なお、上記の他の樹脂および／または反応性化合物を用いる場合はポリビニルアセタール系樹脂溶液に上記の他の樹脂および／または反応性化合物を溶解または分散すればよい。中間層は、膜厚が0.5μmから20μm程度、好ましくは0.5〜10μm程度、より好ましくは1〜6μm程度になるように形成される。厚さが0.5μm未満では塗布ムラが生じ易く、未コート部分ができやすくなる。20μmを超えると、被記録材の強度、耐熱性等に問題が生じる恐れがある。

【0031】反応性化合物を用いる場合、中間層を塗布した段階では該化合物の一部が中間層の樹脂中に残存し、そのまま有効成分となって働くものと考えられる。なお、中間層にコロナ放電処理を施してもよい。

【0032】紙や繊維質の基材を用いる場合は、中間層を形成する塗布溶液に基材を浸漬し、基材中に塗布溶液を含浸させ、基材を構成する繊維間に中間層材料を満たすようにしてもよい。

【0033】以上のような構成を持つ中間層を基材層と表面層との間に設けることにより、液付与一膨潤一印字材料除去の各工程を経ても、表層が基材層から剥がれ落ちることなく基材層上に留まり、被記録材を再使用することができる。

【0034】表層3は水膨潤性の樹脂からなる。水膨潤

性とは水や水性の溶媒に膨潤するが溶解しないことである。水膨潤性の樹脂は水溶性の樹脂を架橋させることによって作られる。

【0035】水溶性樹脂としては分子中に水酸基、アミノ基、アミド基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基等の活性水素を有する官能基を持つ水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキサ이드、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等が使用できる。好ましくはポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド等が使用できる。中でも重量あたりの親水基数の多いポリビニルアルコールがより好ましく、重合度が300~3000、好ましくは500~2000、より好ましくは500~1700であるものがよい。中間層との接着性が顕著に向上するためである。このような水溶性樹脂は水性媒体100重量部に対して2~30重量部、好ましくは5~10重量部溶解させて用いるのが適当である。

【0036】水溶性樹脂を架橋させるには、該樹脂の水溶液に架橋剤や必要に応じて開始剤を添加すればよい。架橋剤としては、上記水溶性樹脂分子中に存在する水酸基、アミド基やカルボキシル基等の官能基と反応性を有し該水溶性の樹脂を架橋できるものであればよい。例えば、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、グリオキサール類、メチロール化合物、メラミン樹脂、ジカルボン酸、アジリジン、ジヒドラジド、ジアクリレート化合物等が挙げられる。これらの化合物は先に開示した中間層に添加される反応性化合物と同様なものが使用できる。

【0037】またイソシアネート化合物としては、分子内に親水基を有して水溶性の脂肪族ポリイソシアネートなどが使用できる。ジアクリレート化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。中間層に反応性化合物を添加する場合、当該反応性化合物と、表層を架橋させるための架橋剤とを同一の化合物としてもよい。こうすることにより、繰り返し使用時ににおける表層と中間層との界面での悪影響を低減しやすくなる。

【0038】以上のような化合物を架橋剤として添加する場合、上記水溶性樹脂100重量部に対して0.1~100重量部、好ましくは1~50重量部添加する。少なすぎると膨潤時の膜強度不足が問題となったり、膜が溶解する可能性がある。多すぎると架橋剤がバルク成分となり表層の強度等に問題が生じる。

【0039】非水溶性成分を添加することによって水溶性樹脂を不溶化する場合、2つ以上のビニル基を有するモノマーもしくはオリゴマーおよびそれらの重合開始剤

を樹脂溶液に添加し、熱重量もしくは紫外線(UV)硬化させることによって不溶化成分を添加することが好ましい。

【0040】2つ以上のビニル基を持つモノマーやオリゴマーとしては、ジアクリレート系、ジメタクリレート系、ウレタンアクリレート系の各モノマーやオリゴマー等が例示できる。かかるモノマーもしくはオリゴマーは最終的に得られる表層の水膨潤時の強度、印字材料の除去の容易性を考慮してその添加量が決定され、水溶性樹脂100重量部に対して10~150重量部、好ましくは30~100重量部の範囲で添加すればよい。

【0041】上記架橋剤や不溶性成分生成用のモノマーまたはオリゴマーとして、水溶性または親水性のものをを用いると、水を使用して表層形成を行うことができるという利点がある。したがって、塗布時の安全性を確保しつつ、表層中に有機溶媒が残留するのを防止することができる。

【0042】表層を構成する樹脂溶液に対して濡れ性、水の浸透性を上げるために界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性等の各種の界面活性剤が使用でき、特に制約はない。

【0043】また、表層には筆記性を向上させるためにシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の無機微粒子やアクリル、スチレン等の樹脂微粒子を添加してもよい。かかる無機微粒子、樹脂微粒子を添加する場合、水溶性樹脂100重量部に対して1~200重量部、好ましくは1~50重量部添加する。これらの微粒子の2次粒子の平均粒径(2次粒径)は5 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下が好ましい。5 $\mu$ m以下であると筆記性に対する効果がでにくく30 $\mu$ mを越えると画質等に問題が生じる恐れがある。なお、2次粒径とは、個々の粒子が凝集してなる凝集体を一つの粒子とみなした場合の粒径を云う。2次粒径は顕微鏡観察等により測定することができる。なお、表層だけでなく、中間層に上記のような微粒子を添加してもよい。

【0044】また表層には通紙性を上げるために必要に応じて帯電防止剤を添加してもよい。帯電防止剤は表層を形成する材料に添加してもよいし、表層を形成した後に、適当な溶媒に溶解・分散させたものを塗布するようにしてもよい。帯電防止剤としては、第四級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤を挙げることができる。

【0045】表層の形成方法としては、溶剤塗布法が使用できる。具体的には上記の水溶性樹脂、架橋剤、およびモノマーまたはオリゴマー、必要に応じてその他の添加剤を、水、水/有機溶剤混合物、もしくは有機溶剤等適当な溶媒に溶解分散させて、上記中間接着層の上に加熱乾燥後の膜厚が0.5~30 $\mu$ m、好ましくは3~20 $\mu$ m、より好ましくは5~20 $\mu$ mとなるように塗布すればよい。

【0046】塗布後、少なくとも中間層および表層を50～180℃、好ましくは80～150℃に加熱する。表層中に不溶化成分を光照射で形成する場合、照射後にあるいは照射とともに該加熱を行えばよい。

【0047】以上のようにして得られた被記録材は、表層の膨潤→ブラッシング等による物理的摺擦→乾燥過程を経る記録材料の除去方法に好適に使用できリサイクル可能となる。このような過程に被記録材を適用する場合、ブラッシング等による物理的摺擦力は非常に大きい。表層自体の膨潤時の強度が弱ければ、ブラッシング等の摺擦力によって表層が剥離しやすくなるが、本実施形態では表層の水溶性樹脂を架橋させることにより、また非水溶性の樹脂を添加しているため、被記録材表層の強度は向上しており、さらに表層と基材層が中間層を介して強固に結合しているため、耐ブラシ性が十分あり、ブラッシング等の摺擦により印字材料を除去しても表層の剥離がおこらない。

【0048】以下に表面にトナー等の印字材料が印字された本発明の被記録材から、印字材料を除去する方法について記載する。該方法は、印字材料が印字された被記録材を水性溶媒に供給する工程、および表層が膨潤された被記録材から物理的な力で印字材料を除去する工程を含む。以下、図を用いてさらに詳しく説明する。

【0049】図2は印字材料の除去方法の一例を説明するための工程系統図である。図2においては被記録材100はその両面に中間層および表層が形成されており、中間層および表層をまとめて12として示している。該被記録材の表面にはトナー等の印字材料4が印字されている。印字材料としては電子写真に使用されるトナーが好適に使用されるが、これら以外にもホットメルトインクを用いるインクジェット法、熱転写法、および印刷法などに用いられる記録材料や、その他の油性ペイント剤などの被記録材の表面に付着して皮膜状の像となるタイプのものが使用できる。被記録材は図中右側から左方に搬送される。

【0050】本発明の方法においてはまず、印字材料が印字された被記録材を、表層を膨潤させることのできる溶媒に供給する。すなわち図2において、印字材料4が印字されている被記録材にはまず、溶媒供給装置11から表層に表層を膨潤させることのできる溶媒（以下、膨潤液という）が供給される。膨潤液としては水性溶媒、すなわち水、水と水溶性有機溶媒との混合溶媒、あるいは水溶性有機溶媒等種々用いることができる。また、膨潤液には界面活性剤等の所望の添加剤、例えば、ノニオン性、アニオン性界面活性剤等が添加されていてもよい。このような添加剤を添加することによって繰り返し脱墨性が維持されやすくなる。さらには膨潤液を、後述のリンス液と同一にすることにより、本発明の方法を採用した装置の内部構造簡略化を図ることができる。以下の説明においては膨潤液として水を使用する場合を説明

する。

【0051】水の供給は図2に示したようにシャワー装置11より、水のシャワーを表層に降りかけてもよいし、また図示していないが水に浸漬させてもよい。被記録材表層に水が浸透するために約15秒～150秒程度水に接触させることが好ましい。接触時間が長いほど十分に水を浸透させられるが、その分処理に時間がかかる。被記録材表層に水が浸透すると、表層は膨潤し（膨潤した表層が13として示されている）、印字材料4と表層の間の接着力が減少する。このとき、水温は15℃～45℃くらいが適当である。温度が高すぎると水の蒸発が多くなり温度が低すぎると十分なクリーニング効果が得られない恐れがある。

【0052】次いで、このように表層が膨潤された被記録材から物理的な力で印字材料を除去する。すなわち図2において、水が十分被記録材の表層に浸透した後、被記録材はさらに印字材料除去領域に搬送され、ブラシ14にかけられる。ブラシ14は回転しており、このブラシによって被記録材100上の印字材料4が除去される。本発明においてはブラシ以外にも表面を物理的あるいは機械的な力を付与し表面を摺擦あるいは掻き取る態様の手段、例えばブレード、布帛等を採用してもよい。また、本発明においては印字材料の除去手段として、水性溶媒等による液流を被記録材表面に向かって噴射させる方法を採用して、膨潤された表層から印字材料を除去してもよい。図2においては、ブラシ14を液外に配置しているが、液中に配置してもかまわない。ブラシ14の毛の長さは5～20mm程度、太さは10～60μm程度とすることができる。材質は特に限定されないがナイロンなどが適当である。

【0053】通紙速度、すなわち被記録材がブラシ14を通過する速度は、処理時間とクリーニング性能とのバランスを勘案して決めればよく、例えば、0.5cm/秒～5cm/秒とすることができる。ブラシの回転速度は搬送速度の5倍以上、より好ましくは10倍以上とすることが望ましい。

【0054】印字材料4を除去した後、被記録材をリンスすることが好ましい。すなわち図2において、被記録材は印字材料4を除去された後、シャワー領域に搬送され、被記録材表面にクリーニングシャワー15を施され、被記録材表面に残留している印字材料を洗い流される。シャワー15に使用する液体は水を膨潤させるのに用いたのと同様の水性溶媒を用いることができる。水を膨潤させるのに用いたのと同じ溶媒を用いてもよい。水を使用することが特に好ましい。

【0055】シャワー15をかけた後、被記録材はさらに乾燥領域に搬送され、乾燥器16により乾燥される。なお、乾燥方法は熱ローラのように接触タイプのものでもよいし、遠赤外線ランプのように非接触タイプのものでもかまわない。加熱温度は70～150℃程度が適当



である。

【0056】図3は、上述した本発明の方法が適用可能なクリーニング装置の一実施形態を示す図である。図3の装置は、ケーシング23内に被記録材を膨潤させるための液体30を貯溜するクリーニング槽22を備えている。このクリーニング槽22には、槽内の液中の印字材料を除去するためのフィルタを備えたポンプ20が接続され、さらにこのポンプ20に管31を介して膨潤用シャワー11およびリンス用シャワー15が接続されている。

【0057】クリーニング槽22内の液体はポンプ20内のフィルタによって浄化された後、管31を通してシャワー11、15に送られ、シャワー11においては被記録材の膨潤用液体として、そしてシャワー15においてはリンス用液体として使用される。

【0058】被記録材100は給紙ローラ21により装置内に導入され、シャワー11により膨潤用液体を吹きかけられた後、ガイド26および搬送ローラ24を通過してクリーニング槽22内の液体30に浸漬される。そして、所定時間静止した後、搬送ローラ24およびガイド28によってブラシ14の対向部に送られ、印字材料を除去される。

【0059】この後、被記録材は、ガイド29、搬送ローラ25、およびガイド27を通過し、シャワー15によりリンス液を吹きかけられ、最後に乾燥ローラ17によって乾燥され、装置外に排出される。

【0060】図4は、クリーニング装置の他の実施形態を示す図である。この装置は、被記録材を膨潤させるための液体30を貯溜する膨潤液タンク43と、表面をブラシ14で摺擦された後、被記録材を洗浄する液を貯溜するリンス液タンク42を、それぞれ独立に有する構成をしている。膨潤液タンク43に貯溜された液体30はフィルタを備えたポンプ20でくみ上げられ、管31を通してシャワー11に送られ、給紙ローラ21によって導入された被記録材100に所定時間あるいは所定量吹き付けられる。被記録材はガイド26および搬送ローラ24および25を通過してブラシ14部に送られる。シャワー11部で被記録材100に吹きかけられた膨潤用液体は落下し、シャワー11の下方に位置する膨潤液タンク43に戻り、循環使用される。

【0061】ブラシ14により印字材料を除去された被記録材100はシャワー15に送られ、被記録材表面にクリーニングシャワー15が施される。クリーニングシャワーはリンス液タンク42に貯溜されているリンス液50がフィルターを備えたポンプ40にくみ上げられ、管41を通じてシャワー領域に供給される。ブラシにより擦り取られた印字材料およびリンス液で流された印字材料はリンス液タンク上部に備えられたフィルター45上に落ち、シャワー領域から落下してくるクリーニングシャワー液とともに濾過され、印字材料はフィルター4

5で濾され、リンス液はタンク42に戻され循環使用される。シャワー領域を通過した被記録材はガイド27を通過し、最後にヒータを内蔵した乾燥ローラ17によって乾燥され、装置外に排出される。

#### 【0062】

##### 【実施例】実施例1

基材層；基材層として厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート（PET）シートを使用した。

中間接着層；市販のポリビニルブチラール（重合度700、アセタール化度60%）（商品名：#3000-2、電気化学社製）をメタノールに溶解し、10%溶液を調製した。得られた溶液をバーコータで基材層に塗布し、50℃で5分間乾燥させて、厚さ3 $\mu$ mの中間接着層を形成した。

表層；水溶性樹脂としてポリビニルアルコールCM-318（クラレ社製）12gを水188gに溶解し樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液にメラミンホルムアルデヒド樹脂（スミレズ613；住友化学社製）0.5gと塩化アンモニウム0.6gを添加して5分間攪拌した。得られた液をバーコータで中間接着層の上に塗布し、120℃で2時間加熱し、厚さ7 $\mu$ mの表層を形成した。

##### 【0063】実施例2

基材層；基材層として厚さ80 $\mu$ mのポリエチレンナフタレート（PEN）シートを使用した。

中間接着層；市販のポリビニルブチラール（重合度1000、アセタール化度60%）（商品名：#4000-2、電気化学社製）をメタノールに溶解し、7%溶液を調製した。得られた溶液をバーコータで基材層に塗布し、50℃で5分間乾燥させて、厚さ3 $\mu$ mの中間接着層を形成した。

表層；水溶性樹脂としてポリビニルアルコールPVA-117（クラレ社製、鹸化度100%）12gを水188gに溶解し樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液に、ポリエチレングリコールジアクリレート6gとドデシルスルホン酸ナトリウム1g、および開始剤として過硫酸カリウム1gを添加して5分間攪拌した。得られた溶液をバーコータで中間接着層の上に塗布し、120℃で45分間加熱し、厚さ6 $\mu$ mの表層を形成した。

##### 【0064】実施例3

基材層；基材層として厚さ100 $\mu$ mの白色PETシートを使用した。

中間接着層；重合度1500、けん化度88モル%のポリビニルアルコール水溶液と塩酸、ホルムアルデヒドをセパラブルフラスコに加え、20℃で5時間反応させ、ホルマール化度60モル%のポリビニルホルマールを得た。これを乾燥後、10gをエタノール90gに溶解し、そこにメラミンホルムアルデヒド樹脂（スミレズレジ613；住友化学社製）2gを添加し、攪拌後バーコータで塗布した。これを80℃、10分乾燥し、厚さ2 $\mu$ mの中間接着層を形成した。

表層：水溶性樹脂としてポリビニルアルコールCM-318（クラレ社製）12gを水188gに溶解し樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液にメラミン-ホルムアルデヒド樹脂（スミレズ613；住友化学社製）0.5gと塩化アンモニウム0.6gとシリカ（サイリシア450；富士シリシア化学社製）1gを添加して5分間攪拌した。得られた液をバーコートで中間接着層の上に塗布し、120℃で2時間加熱し、厚さ7μmの表層を形成した。

#### 【0065】比較例1

基材層：基材層として厚さ150μmのPETシートを使用した。

中間接着層：ポリカーボネート樹脂14gを1,4-ジオキサン186gに溶解し樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液をバーコートで基材層に塗布し、60℃で5分間加熱し、厚さ1μmの中間接着層を形成した。

表層：水溶性樹脂としてポリビニルアルコールCM-318（クラレ社製）12gを水188gに溶解し樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液にメラミン-ホルムアルデヒド樹脂（スミレズ613；住友化学社製）0.5gと塩化アンモニウム0.6gを添加して5分間攪拌した。得られた液をバーコートで中間接着層の上に塗布し、120℃で45分加熱し、厚さ7μmの表層を形成した。

#### 【0066】評価

実施例1～3、比較例1で得られた被記録材に市販の電子写真複写機（EP-4050；ミノルタ社製）を用いて画像形成した。

【0067】画像の形成された被記録材を図3の装置を用いて画像の除去（脱墨）を行い、脱墨性を評価した。95%以上の脱墨ができたものを「◎」、80%以上95%未満の脱墨ができたものを「○」、80%未満しか脱墨できなかった場合を「×」とした。次に、図3の装置から乾燥器を取り外した構成の簡易評価機を用いて耐ブラシ性を確認した。簡易評価機に被記録材を10回通した時の表層の重量変化を測定し、表層膜の全重量に対する重量変化量の割合を重量変化率として算出した。重量変化率が小さいほど水によって膨潤した状態での表層の耐ブラシ性は高いといえる。

【0068】なお、図3の装置の運転条件は以下のとおりである。なお、槽内の液体として水を用いた。

・毛の長さ10mm、太さ30μmのナイロン製ブラシ

毛を有する芯金径12mmのブラシローラを使用

- ・槽内の水温30℃
- ・通紙速度1cm/秒
- ・槽内の水への浸漬時間2分
- ・ブラシの回転速度/通紙速度=30
- ・熱ローラの温度110℃

【0069】結果を以下の表1に示す。

【表1】

	脱墨	耐ブラシ (%)
実施例1	◎	2.2
実施例2	○	3.8
実施例3	◎	2.6
比較例1	◎	95

#### 【0070】

【発明の効果】本発明の被記録材においてはポリビニルアセタール系樹脂を含む中間層を形成したことにより、表層と基材層との接着性を高めることができる。これにより、被記録材の耐久性に優れ、特に膨潤状態の表層を剥離させることなく、物理的な力を与えるなどの手段によって表層上の印字材料を十分に除去することができる。また、本発明の被記録材を繰り返し使用しても、印字材料を十分に除去することができる。また、本発明の製造方法によって上記のような被記録材を容易に得ることができる。また、本発明の除去方法によると繰り返し印字材料を十分に除去することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の被記録材の模式的断面図を示す。

【図2】 記録材料の除去方法を説明するための工程系統図を示す。

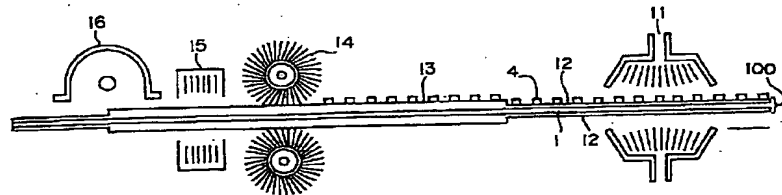
【図3】 クリーニング装置の一例を表す図を示す。

【図4】 クリーニング装置の一例を表す図を示す。

#### 【符号の説明】

- |               |             |
|---------------|-------------|
| 1：基材層         | 2：中間層       |
| 3：表層          | 4：印字材料      |
| 11：シャワー装置     | 12：中間接着層+表層 |
| 13：膨潤した表層     | 14：ブラシ      |
| 15：クリーニングシャワー | 16：乾燥器      |
| 100：被記録材      |             |

【図2】



A schematic diagram of a water treatment apparatus. The apparatus consists of a rectangular tank (23) containing a liquid (30). Inside the tank, there are two circular components (14) with radial lines, possibly representing filters or diffusers. A central vertical pipe (24) is connected to a horizontal pipe (26) at the bottom. A side pipe (27) is also connected to the horizontal pipe (26). A control unit (20) is connected to the central vertical pipe (24) via a line (31). The tank is equipped with a lid (11) on the left and a side access (15) on the right. A line (100) is connected to the lid (11). A line (17) is connected to the side access (15). A line (28) is connected to the bottom of the tank (23). A line (29) is connected to the side pipe (27). A line (25) is connected to the central vertical pipe (24). A line (22) is connected to the bottom of the tank (23).

21

11 シャワー

100

26

24

25

14 ブラシ

15 シャワー

27

17 ヒーター

41

31

20

底液タンク

43

30

45 フィルター

40 ポンプ

42

50 リンス液タンク

23

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H034 FA00

4F100 AA01C AK01C AK21C AK23B

AK42 AR00C AT00A BA03

BA07 BA10A BA10C BA15

DE01C EH462 EJ05C GB90

JB09C JB10C JK06 JL00

YY00C